

419447 -- Patent Information

Published Serial No.	419447		
Title	Cement composition		
Patent type	B		
Date of Grant	2001/1/21		
Application Number	086102059		
Filing Date	1997/2/20		
IPC	C04B24/26		
Inventor	HIRATA, TSUYOSHI(JP) YUASA, TSUTOMU(JP) UNO, TORU(JP) NAGARE, KOICHIRO(JP) TAHARA, HIDEYUKI+(JP)		
Priority	Country	Application Number	Priority Date
			1996/02/22
			1996/02/22
Applicant	Name	Country	Individual/Company
	NIPPON SHOKUBAI CO LTD	JP	Company
Abstract	A cement composition excelling in the slump retaining property which comprises at least cement admixture comprising as a main ingredient thereof (I) a copolymer (A) of short-chain polyalkylene glycol (meth) acrylate (a), a long-chain polyalkylene glycol (meth) acrylate (b), a carboxylic acid monomer (c), and monomer copolymerizable with the monomers mentioned above or a salt of the copolymer (B), (II) a copolymer (A1) of the monomers (a), (c), and (d) mentioned above or a salt thereof, (III) a mixture of a copolymer (A1) of the monomers (a), (c), and (d) mentioned above or a salt (B1) of thereof with a known cement admixture, or (IV) a polycarboxylic acid based polymer (A3) manifesting to a calcium sulfoaluminate based expansive additive an adsorption ratio of not less than 90% in 5 minutes at room temperature when added in an amount of 0.1% by weight as solids or a salt (B3) thereof, or (V) a mixture of said polycarboxylic acid polymer with a known cement dispersant; cement; and water.		

## 告本

申請日期	86.2.20
案號	86102059
類別	C04B 24/66

(以上各欄由本局填註)

A4  
C4  
419447

419447

Int.C1<sup>6</sup>

發明專利說明書	
一、發明名稱 新型	中文 水泥組成物 英文 CEMENT COMPOSITION
二、發明人 創作人	<p>姓名 國籍</p> <p>1. 松田 健 4. 流 浩一郎 2. 湯淺 務 5. 田原 秀幸 3. 宇野 亨 6. 岩井 正吾</p> <p>日本</p> <p>住、居所</p> <p>1. 日本 神奈川縣 横濱市 金沢區 六浦町 942-26-303 2. 日本 神奈川縣 川崎市 高津區 末長 478 3. 日本 神奈川縣 横濱市 鶴見區 獅子沢谷1丁目 22-20 4. 日本 神奈川縣 横濱市 鶴見區 獅子沢谷1丁目 22-20 5. 日本 神奈川縣 大阪市 東淀川區 南江口3丁目 1-49 6. 日本 神奈川縣 川崎市 川崎區 伊勢町 9-18</p>
三、申請人	<p>姓名 (名稱) 國籍</p> <p>日本觸媒股份有限公司 (株式會社日本觸媒)</p> <p>日本 住、居所 (事務所)</p> <p>日本國大阪府大阪市中央區高麗橋4丁目1-1</p> <p>代表人 姓名</p> <p>會田 健二</p>

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

)

## 水泥組成物

一種具有優異坍度保持性之水泥組成物，係至少包含(I)由短鏈聚烷撐乙二醇(甲基)丙烯酸酯(a)，長鏈之聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯(b)，羧酸系單體(c)之共聚物(A)，以及可與上述單體共聚合之單體或共聚物之鹽(B)；(II)上述單體(a)，(c)及(d)之共聚物( $A_1$ )或其鹽，與上述(b)，(c)及(d)之共聚物或其鹽之混合物，(III)上述單體(a)，(c)及(d)之共聚物( $A_1$ )或其鹽( $B_1$ )與習知之水泥混合劑之混合物，或(IV)對硫鋁酸鈣系膨脹材料之吸著率，以固形分為0.1重量%添加時在室溫下5分鐘為90%以上之聚羧酸系聚合物或其鹽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱：

)

## CEMENT COMPOSITION

A cement composition excelling in the slump retaining property which comprises at least cement admixture comprising as a main ingredient thereof (I) a copolymer (A) of short-chain polyalkylene glycol (meth) acrylate (a), a long-chain polyalkylene glycol (meth) acrylate (b), a carboxylic acid monomer (c), and monomer copolymerizable with the monomers mentioned above or a salt of the copolymer (B), (II) a copolymer ( $A_1$ ) of the monomers (a), (c), and (d) mentioned above or a salt thereof, (III) a mixture of a copolymer ( $A_1$ ) of the monomers (a), (c), and (d) mentioned above or a salt ( $B_1$ ) of thereof with a known cement admixture, or (IV) a polycarboxylic acid based polymer ( $A_3$ ) manifesting to a calcium sulfoaluminate based expansive additive

419447

A5

B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：

)

(B<sub>3</sub>)；或(V)該聚羧酸系聚合物或其鹽與習知之水泥分散劑  
為主要成分之水泥混合劑；水泥及水者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要（發明之名稱：

)

an adsorption ratio of not less than 90% in 5 minutes at room temperature when added in an amount of 0.1% by weight as solids or a salt (B<sub>3</sub>) thereof, or (V) a mixture of said polycarboxylic acid polymer with a known cement dispersant; cement; and water.

## 五、發明說明（一）

### 《發明之範圍》

本發明係關於水泥組成物，詳言之，就水泥漿，壓漿，混凝土所謂之水泥混合物而言，其係有關於一種防止流動性由於老化而減低之坍度保持型水泥組成物者。

### 《先行技藝之說明》

在公元1981年混凝土構築物的早期劣化成為社會問題化以來，曾強烈要求減少混凝土中的單位水量提高其施工性與耐久性，同時盛行可賦與水泥混合物品質，性能有極大影響之水泥分散劑的技術革新。

就既有的流動化方法而言，係在工廠製造添加AE劑或AE減水劑流動性（以下稱為“坍度”）低之生混凝土，以混凝土預拌車運送至灌漿現場後，再添加流動劑使之形成流動化，提高坍度於所設定之數值的流動化施工法。然而，此種施工法，在混凝土預拌車將流動劑添加在混凝土中加以攪拌混合時，往往有引起發生噪音及排氣體的環境問題，同時有所得流動化混凝土品質的責任歸屬，流動化混凝土坍度會因老化而有顯著降低等各種問題。

其中，可資添加在生混凝土之所謂高性能AE係經由各混合劑廠家極力進行開發，如今，已有萘系，胺基磺酸系以及聚羧酸系等販售於市。而其中以聚羧酸系高性能AE減水劑，最具有可獲得高減水率的優異特徵，所獲得的預拌混凝土在夏季中經由長途運送的嚴酷使用條件下，同其他之高性能AE減水劑一樣，往往有無法充分抑制坍度損失之情形。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明(△)

是以，本發明之目的，係在於提供優異坍度保持性之水泥組成物。

### 《發明之總論》

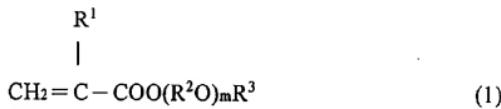
上述目的，可藉由具有優異之坍度保持特性的水泥組成物(I)來達成：

至少含有以下列一般式之水泥混合劑衍生而得的第一共聚合物(A)；

以一般式(1)所代表之5~90重量%的第一種聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯(a)，

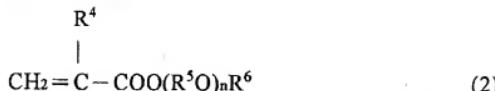
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
打  
線



(式中，R<sup>1</sup>代表氫原子或甲基，R<sup>2</sup>O為碳原子數2~4之羥基烷氧基群之一種或二種以上混合物，二種以上時，可由塊狀加成或在無規狀加成，R<sup>3</sup>為氫原子或具有1-22碳原子之烷基，m為烷氧基群之平均加成莫爾數，表示1~97之整數。)

以一般式(2)所代表之5~90重量%之第二種聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯(b)，

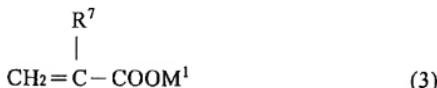


(式中，R<sup>4</sup>為氫原子或甲基，R<sup>5</sup>O係表示碳原子數為2~4之羥基烷氧基的一種或二種以上之混合物，如為二種以上時而可由塊狀加成或以無規狀加成，R<sup>6</sup>為氫原子或具有1-22

## 五、發明說明(二)

碳原子之烷基， $n$ 為烷氧基群平均加成莫爾數，表示4~100之整數，且 $n \neq m$ ， $n - m \geq 3$ )

以一般式(3)所代表之5~90重量%的羧酸系單體(c)，



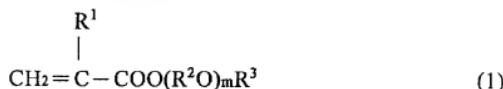
(式中， $R^7$ 為氫原子或甲基， $M^1$ 為氫原子，一價金屬原子，二價金屬原子，銨基或有機胺。)以及

0~50重量%之可和此等單體共聚合之其他單體(d)(而，(a),(b),(c)及(d)合計為100重量%)及／或將該共聚物(A)以鹼性物質中和而獲得之第一共聚物鹽(B)為重要成分之水泥混合劑，水泥及水所形成之具有優異坍度保持性的水泥組成物。

上述之目的，可藉由具有優異之坍度保持特性的水泥組成物(II)來達成：

至少含有以下列一般式之混合物衍生而得的第二共聚合物( $A_1$ )；

以一般式(1)所代表之5~65重量%的第一種聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯(a)，



(式中， $R^1$ 為氫原子或甲基， $R^2O$ 代表碳原子數為2~4之羥基烷氧基群的二種或二種以上混合物，如為二種以上時而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

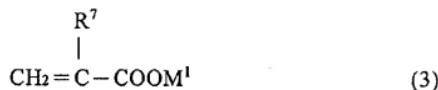
裝  
訂  
線

線

## 五、發明說明(4)

可由塊狀加成或以無規狀加成， $R^3$ 為氫原子或碳原子數為1~22之烷基，又m為羥基烷氧基群之平均加成莫爾數，表示1~97之整數)

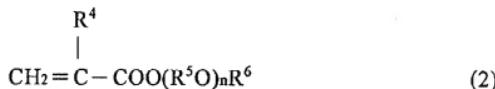
以一般式(3)所代表之35~95重量%之羧酸系單體(c)



(式中， $R^7$ 為氫原子或甲基， $M^1$ 代表氫原子，一價金屬原子，二價金屬原子，鋅基或有機胺基)，以及

可和此等單體共聚合之0~50重量%的其他單體(d)(而，(a)，(c)及(d)之總計為100重量%)及／或將該共聚物(A<sub>1</sub>)以鹼性物質中和而獲得之第二共聚物鹽(B<sub>1</sub>)，以及一第三共聚物(A<sub>2</sub>)，係從下列混合物衍生而來：

以一般式(2)表示之一65~95%重量百分比的第二種聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯(b)；



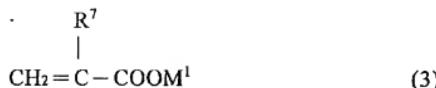
(式中， $R^4$ 為氫原子或甲基， $R^5O$ 代表碳原子數為2~4之烷氧基群之一種或二種以上之混合物，如為二種以上時可由塊狀加成或以無規狀加成， $R^6$ 為氫原子或碳原子數為1~22之烷基，又n為烷氧基之平均加成莫爾數，表示4~100之整數， $n \neq m$ 且 $n - m \geq 3$ )。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

案  
訂  
人

## 五、發明說明(5)

以一般式(3)表示之5~35重量%之羧酸系單體(c)，

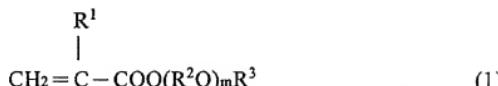


(式中， $\text{R}^7$ 為氫原子或甲基， $\text{M}^1$ 代表氫原子，一價金屬原子，二價金屬原子，銨基或有機胺基。)，以及

0~50重量%之可和此等單體共聚合之其他單體(d)(但，(b)，(c)及(d)之總量為100重量%)及／或將該共聚物(A<sub>2</sub>)以鹼性物質中和而獲得之第三共聚物鹽(B<sub>2</sub>)的混合物為重要成分之水泥混合劑，水泥及水之組成而達成具有優異坍度保持性的水泥組成物。

上述目的，可藉由具有優異之坍度保持特性的水泥組成物(III)來達成：

至少含有以下列一般式之混合物衍生而得的第二共聚物(A<sub>1</sub>)；以一般式(1)所代表之5~65重量%的第一種聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯(a)，



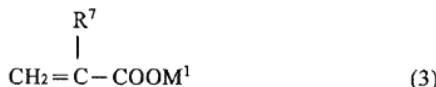
(式中， $\text{R}^1$ 為氫原子或甲基， $\text{R}^2\text{O}$ 代表碳原子數為2~4為羟基烷氧基群的二種或二種以上混合物，如為二種以上時，可由分段狀加成或以無規狀加成， $\text{R}^3$ 為氫原子或碳原子數為1~22之烷基，又m為羟基烷氧基之平均加成莫爾數，表示1~97之整數。)，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

打  
人

## 五、發明說明 (b)

至少含有一般式(3)所代表之35~95重量%之羧酸系單體(c)，



(式中， $\text{R}^7$ 為氫原子或甲基， $\text{M}^1$ 係表示氫原子，一價金屬原子，二價金屬原子，銨基或有機胺基。)，以及

可和此等單體共聚合之0~50重量%的其他單體(但，(a)，(c)及(d)之總計為100重量%)及／或將該共聚物(A1)以鹼性物質中和而獲得之第一共聚物鹽(B1)，以及

從菸系水泥分散劑，胺基磷酸系水泥分散劑，聚羧酸系水泥分散劑以及木質素系水泥分散劑群所選取之至少一種水泥分散劑為主要成分之水混合劑，水泥及水所構成者。

以上目的係藉由至少含有(IV)：硫鋁酸鈣系膨脹材料之吸著率，添加固形分為0.1重量% (對硫鋁酸鈣系膨脹材料之用量)，在室溫下以90%以上羧酸系聚合物(A3)及／或將該聚合物(A3)以鹼性物質中和5分鐘所獲得之聚合物鹽(B3)為主要成分之水泥混和劑，水泥及水之具優異坍度保持性水泥組成物而達成。

以上目的係藉由至少含有(V)：硫鋁酸鈣系膨脹材料之吸著率，添加固形分為0.1重量% (對硫鋁酸鈣系膨脹材料之用量)，在室溫下以90%以上羧酸系聚合物(A3)及／或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

審  
打  
印  
人  
：

## 五、發明說明(二)

將該聚合物(A<sub>3</sub>)以鹼性物質中和5分鐘所獲得之聚合物鹽(B<sub>3</sub>)，以及

氨基水泥分散劑，胺基磺酸系水泥分散劑，聚羧酸系水泥分散劑及木質素系水泥分散劑群所選取之至少一種水泥分散劑為主要成分之水泥混合劑，水泥及水所構成之具有優異坍度保持性之水泥組成物而達成。

### 《本發明之最佳具體例》

首先，由本發明水泥組成物所使用之第一之水泥混合劑，如以下所述係由第一之共聚物(A)及／或將該第一之共聚物(A)再以鹼性物質中和所得之第一共聚物鹽(B)為主要成分者。

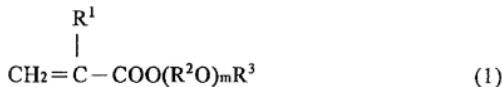
該第一共聚物(A)係由5~90重量%之以一般式(1)所示之第一之聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯(a)，宜為5~70重量%，最好為10~65重量%；5~90重量%的以一般式(2)所代表之第二聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯(b)，宜為10~90重量%最好為20~70重量%者；5~90重量%之以一般式(3)所代表之羧酸系單體(c)，宜為5~40重量%，最好為8~30重量%者；以及，0~50重量%之可和此等單體共聚合之其他單體(d)，宜為0~30重量%（但(a)，(b)，(c)及(d)之總計為100重量%）的比例所衍生者。又，該第一之共聚物鹽(B)，係將該第一之共聚物(A)再以鹼性物質中和而獲得者。

#### 一般式(1)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

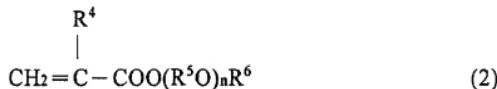
打  
袋  
印

## 五、發明說明(8)



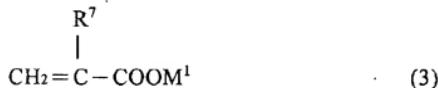
在一般式(1)中， $R^1$ 為氫原子或甲基， $R^2O$ 代表碳原子數為2~4，宜為2碳原子數之羥基烷氧基群之二種或二種以上之混合物，如為二種以上時可由塊狀加成或以無規狀加成， $R^3$ 為氫原子或碳原子數為1~22，最好為1~15之烷基，又m為羥基烷氧基群之平均加成莫爾數，代表1~97，最好為1~10之整數。

## 一般式(2)



在該一般式(2)中， $R^4$ 為氫原子或甲基， $R^5O$ 代表碳原子數為2~4，最好為2之羥基烷氧基之二種或二種以上之混合物，如為二種以上時可由塊狀加成或以無規狀加成， $R^6$ 為氫原子或碳原子數為1~22，宜為1~15之烷基，又n為羥基烷氧基群之平均加成莫爾數，表示4~100，宜為11~100之整數， $n \neq m$ 且 $n - m \geq 3$ ，最好為 $n - m \geq 5$ 。

## 以一般式(3)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

## 五、發明說明(9)

一般式(3)中， $R^7$ 為氫原子或甲基， $M^1$ 代表氫原子，一價金屬原子，二價金屬原子，銨基或有機胺基。

本發明所使用之水泥組成物和第二水泥混合劑，係如後述之第二共聚物(A<sub>1</sub>)及／或將該第二共聚物(A<sub>1</sub>)再以鹼性物質中和所獲得之第二共聚物鹽(B<sub>1</sub>)，然後述第三共聚物(A<sub>2</sub>)及／或將該第三共聚物(A<sub>2</sub>)再以鹼性物質中和所獲得之第三共聚物鹽(B<sub>2</sub>)的混合物主要成分者。

該第二共聚物(A<sub>1</sub>)係由以一般式(1)所示之第一聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯(a)5~65重量%，最好為5~60重量%，以一般式(3)所代表之羧酸系單體(c)35~90重量%，宜為40~95重量%以及可和此等單體共聚合之其他單體(d)0~50重量%，宜為0~30重量%(但，(a)，(c)及(d)之總計為100重量%)之比例所衍生者。又，該第二共聚物鹽(B<sub>1</sub>)，係由該第二共聚物(A<sub>1</sub>)再以鹼性物質中和而獲得者。

該第三共聚物(A<sub>2</sub>)係由以一般式(2)所代表之第二聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯(b)65~95重量%，宜為70~95重量%，以一般式(3)所示之羧酸系單體(c)5~35重量%，宜為5~30重量%以及可和此等單體共聚合之其他單體(d)0~50重量%，最好為0~30重量%(但，(b)，(c)及(d)之總計為100重量%)之比例所衍生者。又，該第三之共聚物鹽(B<sub>2</sub>)，即由該第三共聚物(A<sub>2</sub>)再以鹼性物質加以中和而獲得者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

打

A19447

A7

B7

## 五、發明說明 (10)

該第二共聚物(A<sub>1</sub>)及／或共聚物鹽(B<sub>1</sub>)與該第三共聚物(A<sub>2</sub>)及／或共聚物鹽(B<sub>2</sub>)之重量比為1:99~99:1，最好為3:97~97:3。

本發明所使用之水泥組成物的第三水泥混合劑，係將第二共聚物(A<sub>1</sub>)及／或該共聚物(A<sub>1</sub>)再以鹼性物質中和所得之第二共聚物鹽(B<sub>1</sub>)，與苯系水泥分散劑，胺基磷酸系水泥分散劑，聚羧酸系水泥分散劑群所選取之至少一種水泥分散劑為主要成分者。

該第二共聚物(A<sub>1</sub>)及／或共聚物鹽(B<sub>1</sub>)，與該水泥分散劑之重量比為1:99~99:1，最好為3:97~97:3。

本發明水泥組成物所使用之第四水泥混合劑，對硫鋁酸鈣系膨脹材料之吸著率，以固形分添加0.1重量%時（對硫鋁酸鈣系膨脹材料之用量），在常溫下將90%以上之聚羧酸聚合物(A<sub>3</sub>)及／或再將該聚合物(A<sub>3</sub>)以鹼性物質中和所獲得之聚合物鹽(B<sub>3</sub>)為主要成分者。

做為該聚羧酸系聚合物(A<sub>3</sub>)雖有許多種，然其係由例如以一般式(3)所示羧酸系單體(c)35~95重量%，最好為40~95重量%，以一般式(1)所示之第一聚烷氧基乙二醇（甲基）丙烯酸酯(a)5~65重量%，宜為5~60重量%，以及可和此等單體共聚合之單體(d)0~50重量%，宜為0~30重量%（但(c)，(a)及(d)之總計為100重量%）的比例所衍生出之共聚物。

本發明水泥組成物所用之第五水泥混合劑，係以第四之水泥混合劑，苯系水泥分散劑，胺基磷酸系水泥分散劑，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

打

## 五、發明說明(II)

聚羧酸系水泥分散劑以及木質素水泥分散劑所構成群中至少選自其中之一種水泥分散劑做為主要成分者。

本發明所用以一般式(1)與(2)所代表之聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯(a)及(b)，包括短鏈之聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯與長鏈之聚烷撐乙二醇(甲基)丙烯酸酯。

短鏈聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯(polyalkylene glycol (meth)acrylates)(a)，包括(聚)羟基烷氧基乙二醇單(甲基)丙烯酸酯((poly)oxyalkylene glycol mono(meth)acrylic esters)，例如羟乙基(甲基)丙烯酸酯(hydroxyethyl (meth)acrylate)，羟丙基(甲基)丙烯酸酯(hydroxypropyl (meth)acrylate)，聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯(polyethylene glycol mono(meth)acrylate)，(聚)丙二醇單(甲基)丙烯酸酯(poly) propylene glycol mono(meth)acrylate)，(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸酯(poly) butylene glycol mono(meth)acrylate)，(聚)乙二醇(聚)丁二醇(甲基)丙烯酸酯(poly) ethylene glycol (poly) butylene glycol mono(meth)acrylate)，(聚)丙二醇(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸酯(poly) propylene glycol (poly) butylene glycol mono(meth)acrylate)，(聚)乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸酯(poly) ethylene glycol (poly)propylene glycol (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)，甲氧基(聚)乙二醇單(甲基)丙烯酸酯(methoxy (poly) ethylene glycol mono(meth)acrylate)，甲氧基(聚)丙二醇單(甲基)丙烯酸酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (12)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

(methoxy (poly) propylene glycol mono(meth)acrylate)，甲氧基(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸酯(methoxy (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)，甲氧基(聚)乙二醇(聚)丙二醇(甲基)丙烯酸酯(methoxy (poly)ethylene glycol (poly)propylene glycol mono(meth)-acrylate)，甲氧基(聚)乙二醇(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸酯(methoxy (poly)ethylene glycol (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)，甲氧基(聚)丙二醇(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸酯(methoxy (poly)propylene glycol (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)，甲氧基(聚)乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸醋(methoxy (poly)ethylene glycol (poly)propylene glycol (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)，乙氧基(聚)乙二醇單(甲基)丙烯酸酯(ethoxy (poly)ethylene glycol mono(meth)acrylate)，乙氧基(聚)丙二醇單(甲基)丙烯酸酯(ethoxy (poly)propylene glycol mono(meth)acrylate)，乙氧基(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸酯(ethoxy (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)，乙氧基(聚)乙二醇(聚)丙二醇單(乙基)丙烯酸酯(ethoxy (poly)ethylene glycol (poly)propylene glycol mono(meth)acrylate)，乙氧基(聚)乙二醇(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸酯(ethoxy (poly)butylene glycol (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)，乙氧基(聚)乙二醇(聚)丙二醇單(甲基)丙烯酸酯(ethoxy (poly)propylene glycol (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)，乙氧基(聚)乙二醇(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸酯(ethoxy (poly)ethylene glycol (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)，乙氧基(聚)乙二醇(聚)丙二醇單(乙基)丙烯酸酯(ethoxy (poly)ethylene glycol (poly)propylene glycol mono(meth)acrylate)，乙氧基(聚)乙二醇(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸酯(ethoxy (poly)butylene glycol (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)，乙氧基(聚)乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸酯(ethoxy (poly)propylene glycol (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)，乙氧基(聚)乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸酯(ethoxy (poly)ethylene glycol (poly)propylene glycol (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)。

## 五、發明說明(八)

(poly)propylene glycol (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)等之(聚)羟基烷氧基乙二醇單(甲基)丙烯酸酯類等。聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯(a)，重要者係在其側鏈之短鏈聚烷撐乙二醇具有疏水性者。

又，從容易共聚合之層面考量，以側鏈含有許多乙二醇單位者為佳。至於，聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯(a)，其平均加成莫爾數m為1~97，宜為1~10之(烷氧基)(聚)乙二醇(甲基)丙烯酸酯者為佳。

本發明所用長鏈聚烷撐乙二醇系單體(b)為前述一般式(2)所代表者，其包含聚羟基烷氧基乙二醇單(甲基)丙烯酸酯(polyoxyalkylene glycol mono(meth)acrylic esters as)例如，聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯(polyethylene glycol mono(meth)acrylate)，聚乙二醇(聚)丙二醇單(甲基)丙烯酸酯(polyethylene glycol (poly)propylene glycol mono(meth)acrylate)，聚乙二醇(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸酯(polyethylene glycol (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)，聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸酯(polyethylene glycol (poly)propylene glycol (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)，甲氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯(methoxy polyethylene glycol mono(meth)acrylate)，甲氧基聚乙二醇(聚)丙二醇單(甲基)丙烯酸酯(methoxy polyethylene glycol (poly)propylene glycol mono(meth)acrylate)，甲氧基聚乙二醇(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸酯(methoxy polyethylene glycol (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)，甲氧基聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇單(甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

打

入

## 五、發明說明 (14)

基)丙烯酸酯(methoxy polyethylene glycol (poly)-propylene glycol (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)，乙氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯(ethoxy polyethylene glycol mono(meth)acrylate)，乙氧基聚乙二醇(聚)丙二醇單(甲基)丙烯酸酯(ethoxy polyethylene glycol (poly)propylene glycol mono(meth)acrylate)，乙氧基聚乙二醇(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸酯(ethoxy polyethylene glycol (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)，乙氧基聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇單(甲基)丙烯酸酯(ethoxy polyethylene glycol (poly)propylene glycol (poly)butylene glycol mono(meth)acrylate)等之聚烷氧基乙二醇單(甲基)丙烯酸酯類等。

欲獲得高減水性，重要者係在聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯(b)的平均加成莫爾數4~100之聚烷氧基乙二醇鏈中分散以立體相斥與親水性粒子。即在聚烷氧基乙二醇鏈中導入大量之羥乙烯基為佳，而最好者為導入聚乙二醇鏈。(烷氧基)聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯(b)之烷氧基乙二醇鏈的平均加成莫爾數n為4~100，最好為11~100。

羧酸系單體(c)係由上述一般式(3)所代表。單體(c)之實例包括有：丙烯酸，甲基丙烯酸以及此等酸之一價金屬鹽，二價金屬鹽，銨鹽及有有機胺鹽等，可使用其中之一種或二種以上。

單體(d)為可和單體(a)，(b)及(c)共聚合之單體。單體(d)之應用例，為馬來酸(maleic acid)，富馬酸(fumaric acid)，檸康酸(citraconic acid)，中康酸(mesaconic acid)，衣康酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

打  
印  
文

## 五、發明說明 (15)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

(itaconic acid)等的二羧酸類與 $\text{HO}(\text{R}^8\text{O})\text{PR}^9$ 所代表之醇的單酯或二酯類（但 $\text{R}^8\text{O}$ 係代表碳原子數為2~4之羥基烷氧基的一種或二種以上混合物，如為二種以上時可由分段狀加成或以無規狀加成，P為羥基烷撐之平均加成莫爾數代表1至100之整數， $\text{R}^9$ 為氫或碳原子數為1~22，最好為1~15之烷群。）；(甲基)丙烯醯胺(meth)acryl amide)，(甲基)丙烯烷基醯胺(meth)acryl alkyl amide)等不飽和醯胺類；醋酸乙烯酯(vinyl acetate)，丙酸乙烯酯(vinyl propionate)等乙烯酯類；乙烯磺酸(vinyl sulfonic acid)，(甲基)丙烯磺酸(meth)allyl sulfonic acid)，磺乙(甲基)丙烯酸酯(sulfoethyl (meth)acrylate)，2-甲丙烷磺酸(甲基)丙烯醯胺(2-methyl propane sulfonic acid (meth)acryl amide)，苯乙烯磺酸(styrene sulfonic acid)等不飽和磺酸類及其一價金屬鹽，二價金屬鹽，銨鹽，有機胺鹽類；苯乙烯； $\alpha$ -甲基苯乙烯等芳香族乙烯類；碳原子數1~18，宜為1~15之脂肪族醇或苯醇等含有苯基之醇與(甲基)丙烯酸之酯類等，可使用其中之一種或二種以上。

第一之共聚物(A)係將單體(a)，(b)，(c)以及主要者為單體(d)使用以上特定比例所衍生者。亦即，單體(a)，(b)，(c)之混合比例為，單體(a)5~90重量%，單體(b)5~90重量%，單體(c)5~90重量%之範圍，較佳者為單體(a)5~70重量%，單體(b)10~90重量%，單體(c)5~40重量%之範圍，而最好為單體(a)10~65重量%，單體(b)20~70重量%，單體(c)8~30重量%之範圍，該等單體與可聚合單體(d)之混

## 五、發明說明 (1b)

合比，係在50重量%以下，最好為30重量%以下。如超出此比例範圍時則無法獲得可資達成目的優異性能之水泥分散劑。

其所以獲得共聚合物(A)，可使用聚合起始劑將上述單體成分予以共聚合。並由在溶劑中之聚合或整體聚合(bulk polymerization)等方法進行共聚合。

在溶劑中的聚合得由批次式或連續式逐加進行，此時所使用之溶劑包括有水，甲醇，乙醇，異丙醇等低級醇；苯，甲苯，二甲苯，環己烷，正己烷等芳香族或脂肪族烴；醋酸乙酯等酯化合物；丙酮，甲乙酮等酮化合物等。如從原料單體及所得共聚物(A)的溶解性以及使用該共聚物(A)之方便性考量，最好從水及碳原子數1~4之低級醇中至少選取一種使用。此時，碳原子數為1~4之低級醇中以甲醇，乙醇，異丙醇等最具有效。

在水媒體中進行聚合時，係使用鎂或鹼金屬之過硫酸鹽或過氧化氫等之水溶性聚合起始劑做為聚合起始劑。此時可併用亞硫酸氫鈉，硫酸亞鐵胺(Mohr's salt)等促進劑。又，聚合時以低級醇，芳香族烴，脂肪族烴，酯化合物或酮化合物做為溶劑時，可用過氧化乙苯甲醯(benzoyl peroxide)，月桂醯過氧化物(lauroyl peroxide)等之過氧化物，枯烯氫過氧化物(cumene hydroperoxide)等之氫過氧化物；偶氮雙異丁腈(azo-bis-isobutyronitrile)等芳香族偶氮化合物等做為聚合起始劑。此時亦可併用胺化合物等促進劑。更且，使用水一低級醇混合溶劑時，可從以上各種聚合起

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

打人

## 五、發明說明 (17)

始劑或聚合起始劑與促進劑的組合中適宜選擇使用。聚合溫度可由所用溶劑或聚合起始劑而做適當之設定，通常可選定在0~120°C之範圍內進行。

整體聚合時，可在50~200°C的溫度範圍內使用過氧化二苯甲醯或月桂醯過氧化物等過氧化物；枯烯氫過氧化物等氫過氧化物；偶氮雙異丁腈等脂肪族偶氮化合物(aliphatic azo compound)等逐加進行。

又，因需調節所得共聚物(A)之分子量，可併用硫醇系鏈轉移劑(thiol type chain transfer agent)。此時所用之硫醇鏈轉移劑為由一般式  $\text{HS}-\text{R}^{10}-\text{Eg}$  (式中  $\text{R}^{10}$  代表碳原子數為1~2之烷基，E代表 $-\text{OH}$ ， $-\text{COOM}^2$ ， $-\text{COOR}^{11}$ 或 $-\text{SO}_3\text{M}^2$ 基， $\text{M}^2$ 為氫，一價金屬，二價金屬，銨基或有機胺基， $\text{R}^{11}$ 代表碳原子數1~10之烷基，g為1~2之整數。)所代表之化合物，例如包括有巯基乙醇(mercaptoethanol)，硫丙三醇(thioglycerol)，硫氏羥乙酸(thioglycolic acid)，2-巯基丙酸(2-mercaptopropionic acid)，3-巯基丙酸(3-mercaptopropionic acid)，硫氏蘋果酸(thiomalic acid)，硫氏乙酸辛酯(octyl thioglycolate)，3-羥基丙酸辛酯(octyl 3-mercaptopropionate)等。可使用其一種或二種以上。

由此所獲得之共聚物(A)，可做為水泥混合劑的主要成分使用，同時可因應其需要，亦可使用以鹼性物質中和而獲得之共聚合物鹽(B)做為水泥混合劑的主要成分。此種鹼性物質，包括有一價金屬及二價金屬的氫氧化物，氯化物以及碳酸等無機物；銨，有機銨等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

打

L

## 五、發明說明 (18)

第二共聚物(A<sub>1</sub>)，係使用單體(a)，(c)以及主要者以單體(d)由以上特定比例所誘導而生者。即，單體(a)，(c)之混合比例，單體(a)為5~65重量%，單體(c)為35~95重量%之範圍，最好單體(a)為5~60重量%，單體(c)為40~95重量%之範圍，可和此單體共聚合單體(d)之混合比例，係在50重量%以下，宜為30重量%以下。如超過此比例範圍以外，則無法獲得優異性能水泥分散劑。

第三共聚物(A<sub>2</sub>)，係使用單體(b)，(c)及主要者以單體(d)由以上特定比例所誘導者。即單體(b)，(c)之混合比例，單體(b)為65~95重量%，單體(c)為5~35重量%之範圍，可和此單體共聚合單體(d)之混合比例為50重量%以下，最好為30重量%以下。如超過此範圍時則無法獲得優異性能之水泥混合劑。

以上第二及第三共聚物(A<sub>1</sub>及A<sub>2</sub>)以及第二及第三共聚合物鹽(B<sub>1</sub>及B<sub>2</sub>)，可由第一共聚物(A)及第一共聚合物鹽相同方法加以調節。

又，可做為本發明水泥混合劑使用之共聚物(A，A<sub>1</sub>，及A<sub>2</sub>)及／或共聚合物鹽(B，B<sub>1</sub>，B<sub>2</sub>)之重量平均分子量為500~500,000，特別是在5,000~300,000之範圍。如重量平均分子量未滿500時，則因會降低水泥混合劑之減水性能而不宜適用。另一方面如分子量超500,000時，則會減低水泥混合劑之減水性能，防止坍度損失之能力而不宜適用。

第一共聚物(A)及／或共聚合物鹽(B)，可單獨或以混合物做為混合劑使用。又，以該共聚物(A)及／或共聚合物鹽(B)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表  
打  
人  
乙

## 五、發明說明 (19)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

為主要成分與其他習知之水泥混合組合使用時，則此種習知之水泥混合劑，例如為既有之水泥分散劑，空氣夾帶劑，水泥濕潤劑，膨脹劑，防水劑，延遲劑，急結劑，水溶性高分子物質，增粘劑，凝結劑，乾燥收縮低減劑，強度增進劑，硬化促進劑，消泡劑等。

又，第二共聚物(A<sub>1</sub>)及／或共聚物鹽(B<sub>1</sub>)可組合第三共聚物(A<sub>2</sub>)及／或共聚鹽(B<sub>2</sub>)使用。

更且，第二共聚物(A<sub>1</sub>)及／或共聚物鹽(B<sub>1</sub>)則可組合系水泥分散劑，胺基磺酸系水泥分散劑，聚羧酸系水泥分散劑，木質素系水泥分散劑等習知之水泥分散劑使用。

又，本發明所用具有優異坍度保持性水泥混合劑，對硫鋁酸鈣系之膨脹材料添加劑，在添加固形分0.1重量% (以硫鋁酸鈣系之膨脹材料添加劑為準)，在室溫下5分鐘內以90%以上聚羧酸系聚合物(A<sub>3</sub>)及／或再將此聚合物以鹼性物質中和所得之聚合物鹽(B<sub>3</sub>)做為主要成分。

此種聚合物(A<sub>3</sub>)，種類繁多，舉例而言，為一般式(3)所示之羧酸系單體(c)35~95重量%，宜為40~95重量%，以一般式所示第一聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯(a)5~65重量%，較佳為5~60重量%，以及可知此等單體共聚合之單體(d)0~95重量%，宜為0~30重量%，(但(c)，(a)及(d)之總計為100重量%)之比例所衍生之共聚物。

聚合物(A<sub>3</sub>)及聚合物鹽(B<sub>3</sub>)，可由共聚物(A，A<sub>1</sub>及A<sub>2</sub>)以及共聚物鹽(B，B<sub>1</sub>及(B<sub>2</sub>)之相同方法加以調製。

又，重量平均分子量與上述共聚物及其鹽一樣。

## 五、發明說明 (50)

本發明之水泥混合劑可使用波特蘭水泥，含有高量的二鈣晶體(belite)之水泥，高鋁水泥，各種混合水泥等水硬性水泥，或石膏等水泥以外之水硬性材料等。

關於本發明所使水泥混合劑，比較既有之水泥混合劑，既使添加量極少亦能發揮優異之效果。例如使用水硬化泥漿或混凝土等，在混練時可添加以水泥重量之0.01~1.0%，最好為0.02~0.5%比率。如此添加即可達成高減水率，提高防止坍度損失性能，減低單位水量，增大強度，增進耐久性等各種最好之效果。如添加量未達0.01%時，則在性能上不很充分，相反者，如超過1.0%多量使用時，實質上其效果已到達最大限度，從經濟面考量則不甚有益。

本發明之水泥組成物，雖然對於該水泥組成物每 $1m^3$ 的使用量，單位水量無有限制，但以單位水量 $120\sim185kg/m^3$ ，水／水泥重量比=0.15~0.7為佳，而最好為單位水量為 $120\sim175kg/m^3$ ，水／水泥重量比=0.2~0.5%。該水泥組成物，可視其必要混合以砂，砂礫等骨材。

一般上如比較各水泥成分之水和速度時，以C<sub>3</sub>A為最快，則經注水後，數分鐘內的水和率可超過30%。依由此種急激之水和，可減少分割混練之水分，蓋此為引起坍度損失之一項主要原因。又，習知之水泥分散劑，在水泥成分中由於此種活性極高之C<sub>3</sub>A吸著最快，所添加之大部分分散劑到由C<sub>3</sub>A之水和反應而埋沒在結晶內，經時損失水泥分散力，凡此亦為損失坍度的主要原因。因此，如果能夠抑制C<sub>3</sub>A之活性時，可望大幅度降低坍度損失。本發明之共聚物，例如在1分子中，係在側鏈具有短聚烷氧基乙二醇與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

本

## 五、發明說明 (一)

長聚烷氧基乙二醇兩種之聚羧酸系聚合物，短的聚烷乙二醇側鏈，因其疏水性之故而可抑制C<sub>3</sub>A之活性，長的聚烷氧基乙二醇側鏈到由其親水性與立體相斥而發揮減水效果。

惟本發明之水泥混合劑並不受此等理由之任何限制。

以下列舉具體說明本發明，在實施例中除非有特別之指明否則%係代表重量%，而份則代表重量份。

### 實施例 1

#### 水泥混合劑(1)之製造

在具備有溫度計，攪拌機，滴下漏斗，氣輸入管以及還流冷卻器之玻璃裝反應容器裝進500份水，在攪拌下將反應容器內用氣加以置換，在氮氛圍下加熱至80°C。隨即，以4小時滴加混合300份甲氨基聚乙二醇單甲基丙烯酸酯（環氧化乙烯之平均加成莫爾數4個），200份甲基丙烯酸，150份水，以及13.5份3-巯基丙酸(mercapto propionic)鏈轉移劑之單體水溶液和40份10%過硫酸銨水溶液，滴加後，再以1小時之時間滴加10份10%過硫酸銨水溶液。隨後，將溫度繼續維持在80°C歷1小時，完成聚合反應，獲得重量平均分子量為15000聚合物水溶液之本發明水泥混合劑。

### 實施例 1 ~ 3

#### 水泥混合劑(2)及(3)之製造

以下仿實施例 1 相同之操作進行製造本發明之水泥混合劑(2)及(3)。其內容如表 1 所示。

### 實施例 4

#### 水泥混合劑(4)之製造

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

袋

訂

人

## 五、發明說明 (D)

在具備有溫度計，攪拌機，滴加漏斗，氣輸入管以及還流冷卻器之玻璃裝反應容器裝入500份水，在攪拌下將氣置換於反應容器內，在氣氛圍下加熱至80°C。其次以4小時之間滴加400份甲基聚乙二醇單甲基丙烯酸酯（環氧化乙烯之平均加成莫爾數4個），100份甲基丙烯酸，150份水，以及5.7份3-巯基丙酸之鏈轉移劑經混合而成之單體水溶液以及40份之10%過硫酸銨水溶液，滴加終止後，再以1小時滴加10份10%過硫酸銨水溶液。然後，將溫度繼續維持在80°C 1小時，完成聚合反應，得重量平均分子量為28700聚合物水溶液所形成之水泥混合劑(4)。

### 實施例 5

#### 水泥混合劑(5)之製造

以下，仿實施例4相同之操作進行製造水泥混合劑(5)。其內容如表 1 所示。

表 1

	名稱	聚合物之種類	第一聚丙烯基 乙二醇(甲基) 丙烯酸酯(a)	第二聚丙烯基 乙二醇(甲基) 丙烯酸酯(b)	羧酸系 單體(c)	分子量
實例 1	水泥 混合劑(1)	第二 共聚物	MPGMA(n=4) (60)		MAA(40)	12300
實例 2	水泥 混合劑(2)	第二 共聚物	MPGMA(n=4) (40)		MAA(60)	15000
實例 3	水泥 混合劑(3)	第一 共聚物	MPGMA(n=4) (50)	MPGMA(n=23) (10)	MAA(40)	16000
實例 4	水泥 混合劑(4)	第三 共聚物	MPGMA(n=4) (80)		MAA(20)	28700
實例 5	水泥 混合劑(5)	第三 共聚物	MPGMA(n=4) (80)		MAA(20)	25000

MPGMA：甲基聚乙二醇單丙烯酸甲酯

MAA：甲基丙烯酸

## 五、發明說明 (5)

### 實施例6~10

#### 吸著率測定試驗

關於水泥混合劑(1)~(5)，使用電氣化學工業公司產製之電卡CSA 100R，由以下之步驟進行測定做為硫鋁酸鈣系膨脹材料之吸著率。

(1)在燒杯內置入添加濃度為0.2%（固形分換算：對硫鋁酸鈣系膨脹材料之重量%）水泥混合劑(1)之聚合物水溶液，加水使水／硫鋁酸鈣系膨脹材料之比例成為0.6。

(2)其次，加入一定量之硫鋁酸鈣系膨脹材料，攪拌1分鐘後，進行過濾，採取濾液。

(3)將攪拌時間變換3.5分鐘，重複(1)~(2)之操作。

(4)由R1折射率計測定所得反別濾液中之聚合物濃度。

(5)對於水泥混合劑(2)~(5)之聚合物水溶液，同樣重複(1)~(4)之操作。

(6)由以下定義聚合物之吸著率。

$$\text{吸著率}(\%) = \frac{(\text{聚合物添加濃度} - \text{殘存在濾液中聚合物濃度})}{\text{聚合物添加濃度}} \times 100$$

又，如假定所添加之聚合物完全被硫鋁酸鈣系膨脹材料吸著時，其吸著率100。測定吸著率結果如表2所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

打

束

## 五、發明說明 (4)

表 2

	名稱	吸著率 (%)		
		測試開始後 1 分鐘	測試開始後 3 分鐘	測試開始後 5 分鐘
實施例6	水泥混合劑(1)	95	100	
實施例7	水泥混合劑(2)	84	93	100
實施例8	水泥混合劑(3)	82	95	100
實施例9	水泥混合劑(4)	35	51	56
實施例10	水泥混合劑(5)	42	62	68

從表 2 可知，水泥混合劑(4)及(5)之聚合物，對於硫鋁酸鈣系膨脹材料的吸著較為遲緩，而水泥混合劑(1)~(3)之聚合物則在5分以內急速被吸著。

實施例11~13以及比較例1~2

### 泥漿試驗 1

比較併用本發明水泥混合劑(1)~(3)之聚合物水溶液與聚羧酸系水泥分散劑（日本觸媒公司產製之艾克阿魯庫FC-600，「以下稱為PC劑1」（實施例11~13），和併用水泥混合劑(4)及(5)聚合物水溶液與PC劑1（比較例1~2）泥漿損失值的經時變化。

試驗時所用材料與泥漿之混合，為800克秩艾小野田高流動水泥，80克硫鋁酸鈣系膨脹材料，400克豐浦標準至少220克含有各種聚合物之水。

由灰漿混合機以機械混練調製泥漿，在直徑55mm，高度55mm之中空圓筒裝填泥漿。其次，將圓筒垂直舉起後，測定針對在桌面上擴張泥漿的直徑2方向，取其平均值做為流動值。以後，將全部泥漿在密閉容器內靜置一定時間後，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
處

## 五、發明說明 (25)

重複以上相同之操作，測定流動值的經時變化。結果如表3所示。

表 3

	所用混合劑	添加量 a) (wt%)	流動值 (%)		
			測試開始後立即	測試開始後30分	測試開始後60分
實施例11	水泥混合劑 (1)+PC劑1	0.06+0.12	164	178	161
實施例12	水泥混合劑 (2)+PC劑1	0.06+0.12	160	163	157
實施例13	水泥混合劑 (3)+PC劑1	0.06+0.12	163	160	160
比較例1	水泥混合劑 (4)+PC劑1	0.06+0.12	160	123	115
比較例2	水泥混合劑 (5)+PC劑1	0.06+0.12	162	121	106

a) 對水泥固形分的重量%

註) PC劑1：第三共聚合物

從表3可知，比較併用本發明之水泥混合劑(1)~(3)與PC劑1，併用水泥混合劑(4)~(5)與PC劑1之流動值，在30分鐘後，60分鐘後流動值的降低很小，顯示本發明之水泥混合劑具有優異之降低坍度損失效果。

實施例14~15及比較例3~4

### 泥漿試驗 2

比較併用本發明之水泥混合劑(1)與聚羧酸系水泥分散劑[(為甲氧基聚乙二醇丙烯酸一甲酯(環氧乙烯之平均加減莫數25個)與甲基丙烯酸之重量比為83.4/16.4之共聚物，重量平均

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

袋

訂

本

## 五、發明說明 (56)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

大

表 4

	所用混合劑	添加量 <sup>a)</sup> (wt%)	流動值 (%)			
			隨後	30分	60分	90分
實施例14	水泥混合劑 (1)+PC劑2	0.08+0.8	107	106	104	98
實施例15	水泥混合劑 (1)+NSF	0.9+0.1	104	107	107	97
比較例3	PC劑2	0.12	107	93	81	70
比較例4	NSF	0.9	103	94	90	70

a) 對水泥固形分之重量%

註) 水泥混合劑(1)：第2共聚合物

PC劑2：第三共聚合物

NSF：苯磺酸型甲醛縮合物

## 五、發明說明 (27)

由表4可知，如將本發明之水泥混合劑(1)併用聚羧酸系水泥分散劑或NSF時，比較單獨使用聚羧酸系水泥分散劑或NSF時其流動值的降低非常小。依此，可知本發明之水泥混合劑，顯示有降低坍度損失之優異效果。

### 實施例16

#### 水泥混合劑(6)之製造

在具備有溫度計，攪拌機，加漏斗，氣輸入管以及還流冷卻器之玻璃裝反應容器裝入500份水，在攪拌下反應容器以氣氛置換，在氣氛圍下加熱至80°C。其次，以4小時滴加50份甲氧基聚乙二醇丙烯酸一甲酯（環氧乙烯的平均加減莫爾數4個），350份甲氧基聚乙二醇丙烯酸一甲酯（環氧乙烯之平均加減莫爾數23個），100份甲基丙烯酸，150份水，以及2.8份3-巯基丙酸做為鏈轉移劑混合而成之單體水溶液以及經由4小時滴加40份10%之過硫酸銨水溶液，滴加終結後，再以1小時滴加10份之10%過硫酸銨水溶液。其後，將溫度繼續維持1小時，使之完成聚合反應，得重量平均分子量為22000聚合物水溶液之本發明水泥混合劑(6)。

### 實施例17~22

#### 水泥混合劑(7)~(12)之製造

以下仿實施例16相同操作進行製造本發明之水泥混合劑。其內容如表5所示。

### 比較例5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

打  
印  
人

## 五、發明說明 (28)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

打

本

### 比較水泥混合劑(1)之製造

在具備溫度，攪拌機，滴加漏斗，氮氣輸入管及還流冷卻器之玻璃裝反應容器裝入500份水，在攪拌下於反應器內置換氮氣，於氮氛圍下加熱至80°C，其次以4小時滴加10份甲氧基聚乙二醇丙烯酸一甲酯（環氧化乙烯之平均加成莫爾數4個），390份甲氧基聚乙二醇丙烯酸一甲酯（環氧化乙烯之平均加成莫爾數20個），100份甲基丙烯酸，150份水，以及2.6份3-巯基丙酸為鏈轉移劑混合而成之單體水溶液及40份之10%過硫酸銨水溶液，滴加終止後，再以1小時滴加10分10%之過硫酸銨水溶液。然後，將溫度繼續維持在80°C 1小時，使之完成聚合反應，得重量平勻分子量為22000之聚合體水溶液所生成之比較水泥混合劑(1)。

### 比較例 6 ~ 7

### 比較水泥混合劑(2)~(3)之製造

以下，仿比較例5相同之操作進行製造比較水泥混合劑(2)~(3)。其內容如表5所示。

表 5

	名稱	共聚物之種類	第一之聚烷氨基乙二醇(甲基丙烯酸脂單體)	第一之聚烷氨基乙二醇(甲基丙烯酸脂單體)	複雜系單體(c)	其他之單體(d)	分子量
實施例16	水泥 混合劑(6)	第1共聚物	MPGMA( $n=4$ )(10)	MPGMA( $n=23$ )(70)	MAA(20)		22000
實施例17	水泥 混合劑(7)	第1共聚物	MPGMA( $n=4$ )(20)	MPGMA( $n=23$ )(60)	MAA(20)		21000
實施例18	水泥	第1共聚物	MPGMA( $n=4$ )(30)	MPGMA( $n=23$ )(55)	MAA(20)		20500

## 五、發明說明 (29)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

	混合劑(8)					
實施例9	水泥 混合劑(9)	第1共聚物	MPGMA( $n=4$ )(20)	MPGMA( $n=23$ )(55)	MAA(25)	21500
實施例10	水泥 混合劑(10)	第1共聚物	MPGMA( $n=4$ )(30)	MPGMA( $n=23$ )(45)	MAA(25)	22000
實施例21	水泥混 合劑(11)	第1共聚物	MPGMA( $n=4$ )(10)	MPGMA( $n=23$ )(65)	MAA(20) EMA(5)	24000
實施例22	水泥混 合劑(12)	第1共聚物	MPGMA( $n=4$ )(10)	MPGMA( $n=23$ )(60)	MAA(20) EMA(10)	21000
比較例5	比較水泥 混合劑(1)		MPGMA( $n=4$ )(2)	MPGMA( $n=23$ )(78)	MAA(20)	23000
比較例6	比較水泥 混合劑(2)	第3共聚物		MPGMA( $n=23$ )(80)	MAA(20)	22800
比較例7	比較水泥 混合劑(3)		MPGMA( $n=4$ )(20)	MPGMA( $n=150$ )(6)	MAA(20)	48000

MPGMA：甲基丙烯乙二醇單丙烯酸甲酯

MAA：甲基丙烯酸

EMA：甲基丙烯酸乙酯

## 實施例23~29以及比較例8~10

## 泥漿試驗 3

測定各由表5所示本發明水泥混合劑(6)~(12)（實施例23~29）以及比較用所需之比較水泥混合劑(1)~(3)（比較例8~10）泥漿流動值的時間變化。

試驗用材料以及泥漿之混合，為800克秩艾小野田高流動水泥，400克豐浦標準砂，200克含有本發明或比較水。

泥漿係經由泥漿混合機以機械混練調製，封入於直徑55mm，高度55mm之中定圓筒。其次，將圓筒垂直上舉後，對在桌面擴展泥漿之直徑以2戶向加以測定，取其平均值為流動

## 五、發明說明 (30)

值。然後，將全部泥漿在密閉容器內靜置一定時間後，重複以上相同之操作，測定流動值的經時變化。結果如表 6 所示。

表 6

	水泥混合劑	添加量 <sup>a)</sup> (wt%)	坍度流動值(mm)/空氣量(%)	測試後立即	測試後30分	測試後60分
實施例23	水泥混合劑 (6)	0.06		144	143	135
實施例24	水泥混合劑 (7)	0.22		145	157	160
實施例25	水泥混合劑 (8)	0.28		138	163	156
實施例26	水泥混合劑 (9)	0.16		150	166	174
實施例27	水泥混合劑 (10)	0.2		154	160	156
實施例28	水泥混合劑 (11)	0.2		142	146	140
實施例29	水泥混合劑 (12)	0.16		150	165	174
比較例8	比較水泥混合 劑(1)	0.15		140	122	100
比較例9	比較水泥混合 劑(2)	0.15		142	121	102
比較例10	比較水泥混合 劑(3)	0.18		140	112	91

a) 對水泥固形分之重量%

實施例30~36及比較例11~12

### 混凝土試驗

使用普通之波特蘭水泥做為水泥用（秩艾小野田水泥：比重3.16），用大井川水系產陸砂為細骨材（比重2.62，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
表

## 五、發明說明 (2)

FM2.71)，以青梅產砂質砂岩碎石做為粗骨材（比重2.64，NS20mm）。

使用本發明之水泥混合劑(6)～(12)（實施例30～36）及比較水泥混合劑(1)～(2)（比較例11～12）做為水泥分散劑。採用市售之消泡劑調整其空氣量。

混凝土的混合條件為，單位水泥量660kg/m<sup>3</sup>之單位水量165kg/m<sup>3</sup>及細骨材率40.3%。

據由以上條件製造混凝土，根據日本工業規格JIS，A1101, 1128)測定坍度及空氣量。結果如表7所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

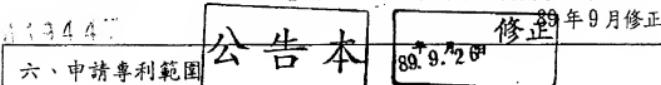
裝  
打  
表

表 7

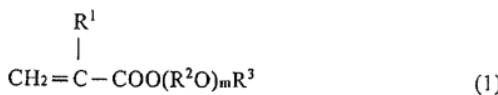
	使用的水泥混合劑名稱	添加量a) (wt%)	坍度流動值(mm)/空氣量(%)		
			測試後立即	測試後30分	測試後60分
實施例30	水泥混合劑(6)	0.21	655(1.2)	658(1.2)	603(1.1)
實施例31	水泥混合劑(7)	0.25	652(1.5)	652(1.4)	628(1.4)
實施例32	水泥混合劑(8)	0.48	625(1.3)	68091.3)	733(1.2)
實施例33	水泥混合劑(9)	0.22	580(1.3)	525(1.3)	500(1.3)
實施例34	水泥混合劑(10)	0.325	730(1.0)	718(0.9)	705(0.9)
實施例35	水泥混合劑(11)	0.2	605(1.1)	578(1.1)	530(1.0)
實施例36	水泥混合劑(12)	0.22	620(1.2)	610(1.1)	600(1.0)
比較例11	水泥混合劑(1)	0.19	605(1.0)	520(1.1)	448(0.9)
比較例12	水泥混合劑(2)	0.2	610(1.2)	532(1.1)	450(1.1)

a) 對水泥固形分的重量%

從表6及表7可知，添加有本發明水泥混合劑之泥漿及混凝土，歷30分，60分鐘後可顯著印刷流動值的降低，顯示有減低坍度損失之優異效果。

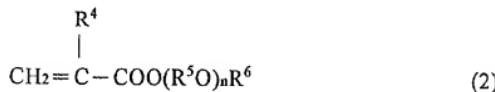


1. 一種具有優異坍度保持性之水泥組成物，其係包括至少一種水泥混合劑，此水泥混合劑含有以下列一般式之組成物為主成分衍生而來的第一共聚合物(A)者；  
以一般式(1)所代表之5~90重量%的第一種聚烷氧基乙二醇（甲基）丙烯酸酯(a)



(式中， $R^1$ 代表氫原子或甲基， $R^2O$ 為碳原子數2~4之羥基烷氧基群之二種或二種以上混合物，如為二種以上時，可由分段狀加成或在無規狀加成， $R^3$ 為氫原子或碳原子數為1~22之烷基，又m為羥基烷撐之平均加成莫爾數，代表1~10之整數)，

以一般式(2)所代表之5~90重量%的第二種聚烷氧基乙二醇（甲基）丙烯酸酯(b)，

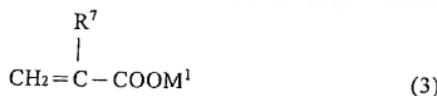


(式中， $R^4$ 為氫原子或甲基， $R^5O$ 係表示原子數為2~4之羥基烷氧基群的二種或二種以上之混合物，如為二種以上時，可由塊狀加成或以無規狀加成， $R^6$ 為氫原子或

## 六、申請專利範圍

碳原子數為1~22之烷基，又n為羥基烷氧基群之平均加成莫爾數，代表11~100之整數），

以一般式(3)所代表之5~90重量%的羧酸系單體(c)，



(請先閱讀背面之注意事項並填寫各頁)

製

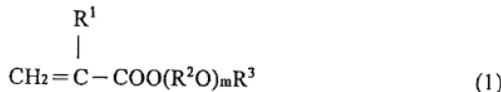
打

印

(式中，R<sup>7</sup>為氫原子或甲基，M<sup>1</sup>為氫原子，一價金屬原子，二價金屬原子，銨基或有機胺基），以及可和此等單體共聚合之其他單體(d)0~50重量%（但，(a),(b),(c)及(d)總計為100重量%）及／或將該共聚物(A)再以鹼性物質中和而獲得之第一共聚物鹽(B)為重要成分之水泥混合劑，水泥及水；其重量比係水／水泥為0.15~0.7，且聚合物對水泥之重量比為0.001~1.0%。

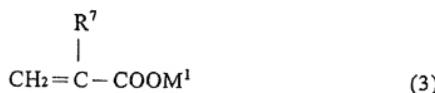
- 2.如申請專利範圍第1項之水泥組成物，其中n係大於m 19或更多者。
- 3.如申請專利範圍第1項之水泥組成物，其中該水泥混合劑對水泥為0.01~1.0重量%，水／水泥之重量比為0.15~0.7者。
- 4.一有優異坍度保持性之水泥組成物，其係包括至少一種水泥混合劑，此水泥混合劑含有以下列一般式之組成物為主成分衍生而來的第二共聚物(A<sub>1</sub>)者：  
以一般式(1)所代表之5~65重量%的第一種聚烷氧基乙二醇（甲基）丙烯酸酯(a)，

## 六、申請專利範圍

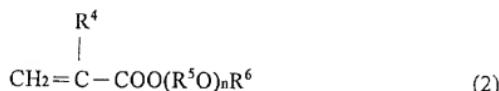


(式中， $\text{R}^1$ 為氫原子或甲基， $\text{R}^2\text{O}$ 代表碳原子數為2~4為羥基烷氧基的二種或二種以上混合物，如為二種以上時可由塊狀加成或以無規狀加成， $\text{R}^3$ 為氫原子或碳原子數為1~22之烷基，又m為羥基烷氧基群之平均加成莫爾數，表示1~10之整數），

以一般式(3)所代表之35~95重量%之羧酸系單體(c)，



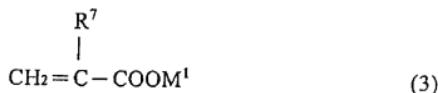
(式中， $\text{R}^7$ 為氫原子或甲基， $\text{M}^1$ 代表氫原子，一價金屬原子，二價金屬原子，銨基或有機胺基），以及可和此等單體共聚合之其他單體(d)0~50重量%（但，(a)，(c)及(d)之總計為100重量%），或將該共聚物(A<sub>1</sub>)以鹼性物質中和所獲得之第二共聚物鹽(B<sub>1</sub>)，以及以一般式(2)所代表之65~95重量%之第二種聚烷氧基乙醇（甲基）丙烯酸酯(b)所衍生來的第三種共聚物(A<sub>2</sub>)



## 六、申請專利範圍

(式中，R<sup>4</sup>為氫原子或甲基，R<sup>5</sup>O代表碳原子數為2~4之羥基烷撐之二種或二種以上之混合物，如為二種以上時可由塊狀加成或以無規狀加成，R<sup>6</sup>為氫原子或碳原子數為1~22之烷基，又n為羥基烷氧基群之平均加成莫爾數，表示11~100之整數。)

以一般式(3)所代表之5~35重量%的羧酸系單體(c)，



(式中，R<sup>7</sup>為氫原子或甲基，M<sup>1</sup>代表氫原子，一價金屬原子，二價金屬原子，鋸基或有機胺基)，以及可和此等單體共聚合之其他單體(d)0~50重量% (但，(b)，(c)及(d)總計為100重量%) 或將該共聚物(A<sub>2</sub>)再以鹼性物質中和所得之第三共聚物鹽(B<sub>2</sub>)水泥及水；其重量比係水／水泥為0.15~0.7，且聚合物對水泥之重量比為0.001~1.0%。

- 5.如申請專利範圍第4項之水泥組成物，其中n係大於m 19或更多者。
- 6.如申請專利範圍第4項之水泥組成物，其中該水泥混合劑對水泥之含量為0.01~1.0重量%，水／水泥之重量比為0.15~0.7者。

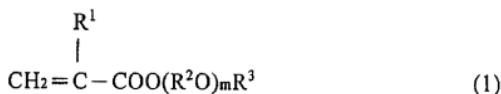
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

袋打角

## 六、申請專利範圍

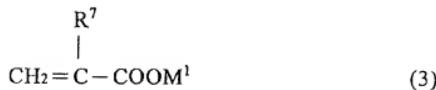
7.如申請專利範圍第4項之之水泥組成物，其中該共聚物(鹽)(A<sub>1</sub>及／或B<sub>1</sub>)與該共聚物(鹽)(A<sub>2</sub>及／或B<sub>2</sub>)之重量比為1:99～99:1者。

8.一種有優異坍度保持性之水泥組成物，其係包括至少一種水泥混合劑，此水泥混合劑含有以下列一般式之組成物為主成分衍生而來的聚羧酸聚合物(A<sub>3</sub>)者：  
以一般式(1)所代表之第一聚烷氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯(a)5～65重量%，



(式中，R<sup>1</sup>為氫原子或甲基，R<sup>2</sup>O代表碳原子數為2～4為羥基烷氧基群的二種或二種以上混合物，如為二種以上時可由塊狀加成或以無規狀加成，R<sup>3</sup>為氫原子或碳原子數為1～22之烷基，又m為羥基烷撐之平均加成莫爾數，代表1～10之整數)，

以一般式(3)所代表之一羧酸系單體(C)35～95重量%，



(式中，R<sup>7</sup>為氫原子或甲基，M<sup>1</sup>係表示氫原子，一價金屬原子，二價金屬原子，銨基或有機胺基)，以及

## 六、申請專利範圍

可和此等單體共聚合之其他單體(d)0~50重量%（但，(a)，(c)及(d)之總計為100重量%）其對硫鋁酸鈣系膨脹材料之吸著率，添加固形分為0.1重量%（對硫鋁酸鈣系膨脹材料之用量），在室溫下於5分鐘內為90%以上，及／或將該聚合物(A<sub>3</sub>)以鹼性物質中和所得的共聚物鹽(B<sub>3</sub>)，水泥及水；其重量比係水／水泥為0.15~0.7，且聚合物對水泥之重量比為0.001~1.0%。

(請先閱讀背面之注意事項並填寫本頁)

裝  
打  
來